

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-248151  
(P2000-248151A)

(43) 公開日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>    | 識別記号 | F I           | テーマコード* (参考) |
|------------------------------|------|---------------|--------------|
| C 0 8 L 63/00                |      | C 0 8 L 63/00 | 4 J 0 0 2    |
| 61/06                        |      | 61/06         | 4 M 1 0 9    |
| 61/34                        |      | 61/34         |              |
| H 0 1 L 23/29                |      | H 0 1 L 23/30 | R            |
| 23/31                        |      |               |              |
| 審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) |      |               |              |

(21) 出願番号 特願平11-50123

(22) 出願日 平成11年2月26日 (1999.2.26)

(71) 出願人 000004455  
日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
(72) 発明者 長瀬 英雄  
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社下館工場内  
(72) 発明者 赤城 清一  
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社下館工場内  
(74) 代理人 100071559  
弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体封止用樹脂組成物及び樹脂封止型半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂の特徴である機械特性や低吸水性等の諸特性を低下させることなく硬化性を向上させ、且つ一般のエポキシ樹脂封止材の問題点である難燃剤の低減及び保存安全性に優れた半導体封止用樹脂組成物及び該組成物により封止した半導体装置を提供すること。

【解決手段】 フェノール類、ホルムアルデヒド類、及び芳香族ジアミンから合成されるジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂からなり、且つこれら3成分の混合物の150℃における熔融粘度が2P以下となる熱硬化性樹脂組成物を必須成分として含有し、この熱硬化性樹脂組成物100重量部に対し、硬化促進剤、離型剤、接着性付与剤、着色剤及び難燃剤から選ばれる少なくとも1種からなる添加剤0.01～35重量部、及び無機質充填材200～1200重量部からなる半導体封止用樹脂組成物で半導体素子を封止する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】フェノール類、ホルムアルデヒド類、及び芳香族ジアミンから合成されるジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂からなり、且つこれら3成分の混合物の150℃における熔融粘度が2P以下となる熱硬化性樹脂組成物を必須成分として含有し、この熱硬化性樹脂組成物100重量部に対し、硬化促進剤、離型剤、接着性付与剤、着色剤及び難燃剤から選ばれる少なくとも1種からなる添加剤0.01～35重量部、及び無機質充填材200～1200重量部からなる半導体封止用樹脂組成物。

【請求項2】ホルムアルデヒド類が92%以上のホルムアルデヒドの含有量であるパラホルムを用いて得た請求項1記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項3】芳香族ジアミンが4, 4'-ジアミノジフェニルメタンである請求項1または2記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項4】エポキシ樹脂が1分子中に2個のエポキシ基を有するもの、又は、1分子中にエポキシ基を3個以上有するエポキシ樹脂を併用したものである請求項1乃至3のいずれかに記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項5】熱硬化性樹脂組成物100重量部に対し、ハロゲン化エポキシ樹脂15重量部以下を含有する請求項4記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項6】熱硬化性樹脂100重量部に対し、更にエラストマー1～50重量部を含有する請求項1～5のいずれかに記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載の半導体封止用樹脂組成物を硬化して得られる樹脂硬化物。

【請求項8】請求項1～6のいずれかに記載の半導体封止用樹脂組成物により封止してなる樹脂封止型半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体封止用樹脂組成物及び樹脂封止型半導体装置に関し、特に従来一般に用いられているエポキシ樹脂封止材を難燃性、電気特性、耐リフロー性、保存安定性等において総合的に陵駕するジヒドロベンゾオキサジン系樹脂の半導体封止用樹脂組成物及び樹脂封止型半導体装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】樹脂封止型半導体装置には、従来エポキシ樹脂がそのバランスのとれた機械特性、耐熱性、生産性の高い成形性等により広く用いられている。しかし、半導体装置の薄型高密度化や表面実装方式の普及により半導体装置に求められる特性はより厳しくなり、それに伴ってエポキシ樹脂にもより優れた上記特性やより多くの機能が要求とされるようになった。そのような要求に応じるためにとられてきたエポキシ樹脂の改質方法としては、具体的には、可撓化剤での変成・アロイ化による

低弾性率化、官能基密度の増加等が挙げられるが、これらの手法による改質も限界に近づきつつある。また更に近年は、環境保全の観点から、難燃性を維持する上で不可欠とされてきたハロゲン化合物及びアンチモンの添加量の低減が進められており、この点からも新しい樹脂系の組成物が求められている。

【0003】上記要求を達成する方法として、いくつかの試みが為されている。例えば、特開平2-3445号公報にはポリイミド樹脂を用いた組成物が半導体封止用樹脂組成物として例示されている。しかし、ポリイミド樹脂には可撓性、接着性が不十分であることに加え極めて高価であり成形性も劣るという短所がある。そこで、新規の樹脂系としてジヒドロベンゾオキサジン化合物が提案されている（特開昭49-47387号公報、米国特許5152939号明細書参照）。この化合物の硬化反応は、エポキシ樹脂と類似の、ジヒドロベンゾオキサジン環の開環重合反応を利用するものであるため、揮発分の発生を殆ど伴わないといった特徴がある。一方、開環重合反応を利用したジヒドロベンゾオキサジン化合物の硬化物は、従来知られている熱硬化性樹脂と比較して耐熱性が良好であり、しかも高強度且つ可撓性に優れている。しかし、従来公知のジヒドロベンゾオキサジン化合物においては、硬化に長時間を要するとともに、硬化物の架橋密度が低くモールド成形直後の成形品の硬度が低く、抜型が難しいため半導体封止用途としては使いづらいものであった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる状況に鑑みなされたもので、ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂の特徴である機械特性や低吸水性等の諸特性を低下させることなく硬化性を向上させ、且つ一般のエポキシ樹脂封止材の問題点である難燃剤の低減及び保存安全性に優れた半導体封止用樹脂組成物及び該組成物により封止した半導体装置を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、芳香族ジアミンから誘導されるジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂、1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂及びフェノール樹脂、並びに特定量の無機質充填材を配合することにより、ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂とフェノール樹脂あるいはエポキシ樹脂の組み合わせでは達し得なかった硬化性すなわち硬化速度、及びモールド成形直後の成形品の硬度を飛躍的に向上でき、更にインサートとの接着性に優れておりこれで封止した半導体装置は耐リフロー性に優れることを見出した。すなわち本発明は、フェノール類、ホルムアルデヒド類、及び芳香族ジアミンから合成されるジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂、

エポキシ樹脂及びフェノール樹脂からなり、且つこれら3成分の混合物の150℃における溶融粘度が2P以下となる熱硬化性樹脂組成物を必須成分として含有し、この熱硬化性樹脂組成物100重量部に対し、硬化促進剤、離型剤、接着性付与剤、着色剤及び難燃剤から選ばれる少なくとも1種からなる添加剤0.01~35重量部、及び無機質充填材200~1200重量部からなる半導体封止用樹脂組成物および該組成物で封止した半導体装置に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂は、フェノール性水酸基を有する化合物とホルムアルデヒド及び芳香族ジアミン類から合成される。フェノール性水酸基を有する化合物としては、フェノール、*o*、*m*、*p*-クレゾール、キシレノール、ノニルフェノール、*p*-*tert*-ブチルフェノール、オクチルフェノール等、一価のフェノール類が例示でき、これら化合物のうち1種以上を併用して用いることもできる。また、ホルムアルデヒド源としては80%以上のホルムアルデヒド含有品、特に92%以上の濃度を有するパラホルムが好ましい。芳香族ジアミン類としては、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2,2-ビス〔(4-アミノフェニル)フェニル〕プロパン等が挙げられる。これらジアミン類は単独でまたは2種以上併用して用いることもできる。特に4,4'-ジアミノジフェニルメタンを用いることが作業性、特性向上の点で好ましい。

【0007】反応に用いられる溶剤には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。特に、メタノールが価格、パラホルムとの親和性から好ましい。上記ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂の合成は、フェノール類とパラホルムを溶剤中で懸濁させた後50℃~70℃に加熱し芳香族ジアミン類を15~30分かけて添加するのが好ましい。50℃未満では、芳香族ジアミン類及びパラホルムが溶解しないままに反応が進み、未反応のパラホルム、芳香族ジアミン類が反応系内に残り樹脂として好ましくない。70℃を越えると部分的に反応が進み均質な樹脂が得られない。芳香族ジアミン類を添加後、反応温度を還流温度(約80℃)に昇温し、乳化後2時間反応させる。反応終了後、減圧下で溶剤及び水分を除去しジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂を得る。上記反応において、使用する溶剤の量は、パラホルムの量の0.5倍~2倍、特に1.0倍~1.5倍が好ましい。0.5倍未満では、パラホルムの未溶解部分が多く、均一に反応しないため樹脂中に未反応原料が残り、特性の優れた樹脂は得られない。また2倍を越える場合には、反応で副生する水を除去するのに時間がかかり過ぎる等の問

題が生ずるので好ましくない。上記のジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂は、150℃以上、望ましくは170~220℃に加熱することにより、触媒や硬化剤を用いなくても、副生成物を生じることなく硬化する。

【0008】本発明に用いられるジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂は、150℃での溶融粘度が3P以下、好ましくは2P以下のものが用いられ2種類以上を組み合わせ用いることもできる。本発明に用いられるエポキシ樹脂としては、150℃での溶融粘度が6P以下のもの、好ましくは3P以下のエポキシ樹脂が用いられる。特に好ましくは1分子中にエポキシ基を2個有するエポキシ樹脂を用いることで、例えばビスフェニル系エポキシ樹脂、ビスフェノールA系エポキシ樹脂が挙げられる。また必要によりハロゲン化エポキシが用いられる。難燃性の点から臭素含有量が30~50重量%の臭素化エポキシ樹脂が用いられ、特に好ましくは臭素化ノボラック系エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールA系エポキシ樹脂が用いられる。上記エポキシ樹脂の配合割合は、樹脂分全体の3~67重量%、更に好ましくは5~58重量%である。3重量%未満であると架橋密度が低く、成形直後の成形品に十分な硬度が得られず、67重量%以上では吸水率が上昇する。ハロゲン化エポキシ樹脂の配合割合は、樹脂分100重量部に対して15重量部以下が適当であり、一般のエポキシ樹脂封止材に比べハロゲンの量が少なくなるだけでなく、三酸化アンチモンを使用せずに良好な難燃性が得られる。本発明において、前記熱硬化性樹脂に配合されるフェノール樹脂としては、150℃での溶融粘度が3P以下、特に好ましくは2P以下のノボラック型フェノール樹脂やキシリレン型フェノール樹脂が用いられる。ノボラック型フェノール樹脂としては、フェノールノボラック樹脂やビスフェノールノボラック樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、アルキルフェノール樹脂等が挙げられる。これらは2種以上併用してもよい。

【0009】ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂は、それ自身自硬化性であるが硬化反応が遅い。そこで、フェノール樹脂を樹脂分全体の10~31重量%、好ましくは13~25重量%配合することにより、機械特性を低下させずに硬化性を向上させることができる。フェノール樹脂が10重量%未満の場合は十分な硬化性が得られず、31重量%を越えると硬化性は向上するが吸水率が増加し、機械特性が低下することがある。本発明では、上記ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂をそれぞれ所定量配合させてなる熱硬化性樹脂組成物であり、且つこの熱硬化性樹脂の150℃での溶融粘度が2P以下となることが良好な硬化性及び成形性を得るために重要である。溶融粘度が2Pを超えると無機質充填材の充填が困難となり、成形不良を生じることになる。本

発明において用いられる無機質充填材としては、溶融性二酸化珪素粉末、硼酸亜鉛、及び水酸化アルミニウム等が挙げられる。これらは1種または2種以上の混合物として用いられる。溶融性二酸化珪素粉末は、球状のもの又は破砕状のものいずれをも用いることができ、あるいは両者を併用することも可能である。その粒径は0.5~30 $\mu$ mが適当であり、この範囲を逸脱すると強度の低下あるいは成形不良が生じる。また、予め所定のカップリング剤で表面処理した無機質充填材を使用することもできる。無機質充填材の配合量は、熱硬化性樹脂100重量部に対し、200~1200重量部、更に好ましくは300~800重量部が適当である。200重量部未満では強度の低下及び熱膨張係数の低減効果の低下が見られ、1200重量部を越えると成形が困難となる。

【0010】本発明の半導体封止用樹脂組成物には、必要に応じ、硬化促進剤、離型剤、接着付与剤、着色剤、難燃剤等の添加剤を配合することができる。硬化促進剤としては、カテコール、ビスフェノールA等の多官能フェノール化合物、p-トルエンスルホン酸、p-フェノールスルホン酸等のスルホン酸類、安息香酸、サリチル酸、シュウ酸、アジピン酸等のカルボン酸類、コバルト(II)アセチルアセテート、アルミニウム(III)アセチルアセテート、ジルコニウム(IV)アセチルアセトネート等の金属錯体、酸化カルシウム、酸化コバルト、酸化マグネシウム、酸化鉄等の金属酸化物、水酸化カルシウム、特に好ましくはイミダゾール及びその誘導体、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロノネン等の第三級アミン及びこれらの塩、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン・ベンゾキノン誘導体、トリフェニルホスフィン・トリフェニルボロン塩、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート等のリン系化合物及びその誘導体が挙げられる。これらは1種で又は2種以上の混合物として用いられる。硬化促進剤の配合量は、熱硬化性樹脂組成物100重量部に対し、5重量部以下、更に好ましくは3重量部以下であり、5重量部を超えると吸水率の増加及び保存安定性が悪化する。

【0011】離型剤としては、ポリエステル系ワックス、モンタン酸エステルワックスやカルナバワックス等が、着色剤としてカーボンブラック等が用いることができる。接着付与剤としては、シランカップリング剤、例えばアミノシラン、ジアミノシラン、トリアミノシラン、ウレイド変性アミノシラン、ビニルシラン、ビニルベンジルアミノシラン、ベンジルアミノシラン、カチオニックシラン、エポキシシラン、アニリノシラン等が挙げられる。これらは1種で又は2種以上の混合物として用いられる。また、必要に応じて一般に用いられているアンチモン化合物を難燃剤として配合することもできる。

【0012】本発明において、必要に応じてエラストマ

ーを配合することができる。エラストマーを配合することにより樹脂と金属との接着力が更に向上する。用いられるエラストマーとしては、特に限定されないが、主鎖の構造単位の一部が構造単位同士で架橋されたエラストマー及びジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂及びジヒドロベンゾオキサジン環が開環して生成するフェノール性水酸基と反応し得る官能基を有する液状エラストマーが好ましく用いられる。主鎖の構造単位の一部が構造単位同士で架橋されたエラストマーの場合、特に好ましくは、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体エラストマーやシロキサン結合を有するモノマーを出発原料として合成されたシリコーンゲル(例えば特開昭63-241020号公報に示される、エポキシ及びアミノ変性シリコーンの混合物をフェノールノボラックを分散媒且つ触媒として分散後ゲル化させたもの)が用いられる。また、エラストマー中にジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂及びジヒドロベンゾオキサジン環が開環して生成するフェノール性水酸基と反応し得る、例えば、エポキシ基のような官能基、水酸基やカルボキシル基等の溶解度パラメーターの高い官能基を有するものが特に好ましい。これらのエラストマーの粒子径は0.2 $\mu$ m以下が好ましい。

【0013】これら架橋構造を有するエラストマーは、ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂と混合、硬化する際、粒子の凝集が起こらない限り、選択した粒子径をそのまま維持した海島型分散構造を容易に得ることができ、硬化物の靱性が向上する。これに対して架橋構造を有しないエラストマーを用いた場合のスピンナー分解等の熱硬化性樹脂組成物中にエラストマーを析出分散させる方法では、エラストマーの粒子径の制御が難しく、均一な海島構造ができないことがある。ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂及びジヒドロベンゾオキサジン環が開環して生成するフェノール性水酸基と反応し得る官能基を有する液状エラストマーの官能基としては、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、フェノール性水酸基が挙げられる。上記のエラストマーの配合割合は、前記熱硬化性樹脂組成物100重量部に対して、好ましくは1~50重量部、更に好ましくは2~40重量部である。1重量部未満であると、靱性を向上させることが難しくなり、50重量部を越えると機械特性が低下することがある。

【0014】また、本発明は上記樹脂組成物により、半導体素子を封止した樹脂封止型半導体装置も提供するものである。上記の樹脂封止型半導体装置の製造方法は、特に限定はされないが、加熱ロール等により60~120℃で混練して樹脂組成物を調整し、然る後に金型内に半導体素子を配置し、次いで得られた樹脂組成物を160~220℃、成形圧20~120kgf/cm<sup>2</sup>で1~10分間圧縮成形または移送成形することにより硬化させ、更に160~220℃で1~6時間後硬化させる

ことにより、より良好な特性を有する樹脂封止型半導体装置が得られる。

#### 【0015】

【実施例】以下、本発明の実施例及びその比較例によって、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1～11、比較例1～7

【1】ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂の合成(I)

フェノール0.94kg(10mol相当)、メタノール900ml、95%パラホルム0.63kg(20mol相当)を混合し、加熱還流して、パラホルムをフェノールに懸濁する。懸濁液を加温し50℃になったら、4,4'-ジアミノジフェニルメタン0.99kg(5mol相当)を分割して添加する。添加終了後、反応温度を上昇させ、還流させる。反応液は乳化する。乳化してから反応を2時間継続する。反応終了後、減圧下に溶剤及び副生成した水を留去し、ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂を得た(溶融粘度1.2P/150℃)。

【2】ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂の合成(II)

ビスフェノールF1.0kg(5mol相当)、アニリン0.93kg(10mol相当)をメチルエチルケトン0.5kg中で混合し、80℃で5時間攪拌し、均一な混合溶液を調整した。5リットルフラスコ中に、ホルマリン1.62kgを仕込み90℃に加熱し、ここへビスフェノールF/アニリン/メチルエチルケトン混合溶液を30分間かけて少しずつ添加した。添加終了後30分間、還流温度に保ち、然る後に100℃で2時間6666.1Pa以下に減圧して縮合水を除去し、反応し得るヒドロキシル基の75%がジヒドロベンゾオキサジン化された熱硬化性樹脂を得た(溶融粘度:0.8P/150℃)。

【0016】【3】ノボラック型フェノール樹脂の合成(A)

フェノール2.4kg、ホルマリン(37%水溶液)0.13kg、パラホルム0.5kg、シュウ酸3gを5リットルフラスコに仕込み、還流温度で4時間反応させた。引き続き、内部を6666.1Pa以下に減圧して未反応のフェノール及び水を除去した。(溶融粘度:2P/150℃)。

【4】ノボラック型フェノール樹脂の合成(B)

フェノール2.8kg、ホルマリン(37%水溶液)0.25kg、パラホルム0.8kg、8%塩酸11g、シュウ酸8gを5リットルフラスコに仕込み、還流温度で6時間反応させた。引き続き、内部を6666.1Pa以下に減圧して未反応のフェノール及び水を除去した。(溶融粘度:1.0P/150℃)。

【5】エポキシ樹脂

ビフェニル型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ株式会社製商品名YX-4000H エポキシ当量:192g/eq 溶融粘度:0.1P)

臭素化ノボラック型エポキシ樹脂(住友化学株式会社製商品名ESB-400T エポキシ当量:400g/eq 溶融粘度:1.4P 臭素含有率:50%)

【0017】【6】その他の配合物

硬化促進剤としてはトリフェニルホスフィン・ベンゾキノン誘導体(北興化学社製)を使用した。エラストマーとしては、粒子径70nmの架橋アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(日本合成ゴム株式会社製商品名XER-91、液状アクリロニトリル-ポリブタジエン共重合体(宇部興産株式会社製 商品名ATBN1300X 16、AN量1.65重量%、アミノ基含量、アミン当量900)を使用した。またシリコーンゲルとして、アミノシリコーン(信越化学工業株式会社製商品名KF-86 アミン当量2000)25gとエポキシシリコーン(信越化学工業株式会社製商品名X-22-163B エポキシ当量1800)45gを混合し、温度120℃で溶融している上記ノボラック型フェノール樹脂

(A)210g中に添加して、均一に白濁するまで攪拌を行い、その後約120℃で1時間加熱を続けてシリコーンゲル含有フェノール樹脂混合物を作製した。シランカップリング剤として、γ-グリッドキプロビルトリメトキシシランとメチルトリメトキシシランの混合物を用いた。また、充填剤として、平均粒径25μmの球状溶融シリカ(マイクロン(株)製商品名S-COX-31)、平均粒径10μmの球状溶融シリカ(龍森(株)社製商品名FB-301)及び平均粒径0.7μmの球状溶融シリカ((株)アドマテックス製商品名SO-25R)を7:2:1で混合したものを用いた。

【0018】【硬化】表1及び表2に示す配合組成により原材料を混合し、二軸加熱ロールを用いて90℃で15分間混練後これを粉砕し、粉末状の樹脂組成物を作製した。なお、樹脂組成物中の溶融性二酸化珪素粉末の充填量は、80容積%とした。次いで、移送成形機の金型キャビティ内に半導体素子を配置し、175℃、70kgf/cm<sup>2</sup>、90秒間の条件で上記金型内で各樹脂組成物の移送成形を行い、QFP54ピン(外寸20mm×14mm×2mm、リードフレーム材質42アロイ、半導体素子寸法8mm×10mm)の半導体装置を得た。また175℃、6時間の条件で後硬化を行った。

【0019】【特性評価】樹脂組成物の機械特性、耐熱性、難燃性、接着性等の一般特性を知るため、上記と同条件で板状の硬化物である試験片も作製した。硬化物の特性は、機械特性・電気特性についてはJIS K6911に準じ、難燃性についてはUL-94に準じて測定した。溶融粘度については、コーンプレート粘度計を用い、150℃の粘度を測定した。熱時硬度については、175℃で90秒間モールド成形した直後の成形品の硬

度を測定した。保存安定性については、熱硬化性樹脂組成物を40℃高温槽中に放置し、30日経過後のゲル化時間の変化を調べた。成形品の可撓性は、試験片を-55℃及び150℃に各30分間保持するヒートサイクル試験を行い、所定のサイクル毎のクラック発生率（試験片10個当たりのクラックの発生した試験片の数）を求めて評価した。更に、成形した半導体装置を85℃、85%RHの条件下で吸湿させた後、215℃で90秒間

の熱処理を行い（リフロックラック試験）パッケージラックの発生率（半導体装置10個当たりのパッケージラックを生じた半導体装置の数）を求め、半導体装置の耐湿信頼性を評価した。以下、各実施例、比較例における配合組成、測定結果を表1～4に示す。なお、配合組成すべて重量部で示した。

【0020】

【表1】

【表1】

| 実施例                        |   | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   |
|----------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| ジ・ヒト・ロ・ヘ・ソ・オキサン環を有する熱硬化性樹脂 | I | 30  | 40  | 64  | 56  | 56  | 56  | 2   | 21  | 87  |
| ヒ・フェニル型エポキシ樹脂              |   | 40  | 35  | 23  | 24  | 24  | 24  | 67  | 48  | 3   |
| ノボラック型フェノール樹脂(A)           |   | 30  | 25  | 13  | 20  | 20  | 20  | 31  | 31  | 10  |
| 臭素化ノボラック型エポキシ樹脂            |   | 13  | 13  |     | 5   | 5   | 5   | 13  | 7   |     |
| リン系硬化促進剤                   |   | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 架橋アクリロニトリル-フタジエン共重合        |   |     |     |     | 10  |     |     |     |     |     |
| 液状アクリロニトリル-フタジエン共重合        |   |     |     |     |     | 10  |     |     |     |     |
| シリコン含有フェノール樹脂混合物           |   |     |     |     |     |     | 10  |     |     |     |
| カルナバワックス                   |   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| カーボンブラック                   |   | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| シランカップリング剤                 |   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| 溶解性二酸化珪素粉末                 |   | 999 | 999 | 883 | 999 | 999 | 999 | 999 | 945 | 883 |

【0021】

【表2】

【表2】

| 比較例                             |    | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   |
|---------------------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| ジ・ヒト・ロヘンツ・オキサジ・ン環を<br>有する熱硬化性樹脂 | I  |     |     | 56  | 70  |     | 80  |     | 90  |
|                                 | II |     |     |     |     | 70  |     | 80  |     |
| ヒ・フェニル型エポキシ樹脂                   |    | 60  | 60  | 24  | 30  | 30  |     |     | 3   |
| ノボラック型フェノール樹脂(A)                |    | 40  | 40  |     |     |     | 20  | 20  | 7   |
| ノボラック型フェノール樹脂(B)                |    |     |     | 20  |     |     |     |     |     |
| 臭素化ノボラック型エポキシ樹脂                 |    | 13  |     | 7   |     |     |     |     |     |
| リン系硬化促進剤                        |    | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| カルナバワックス                        |    | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| カーボンブラック                        |    | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 三酸化アンチモン                        |    | 5   |     |     |     |     |     |     |     |
| シランカップリング剤                      |    | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
| 溶解性二酸化珪素粉末                      |    | 999 | 883 | 428 | 883 | 883 | 883 | 883 | 883 |

【0022】

【表3】

【表 3】

| 実施例              | 1                | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |     |
|------------------|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| 溶融粘度(P)          | 1.2              | 1.4  | 1.8  | 1.4  | 1.4  | 1.6  | 1.0  | 1.0  | 1.8  |     |
| ゲル化時間(180℃)(s)   | 1 0              | 1 5  | 2 0  | 1 5  | 1 5  | 1 5  | 1 5  | 1 5  | 2 0  |     |
| 保存安定性 (h)        | 192              | 192  | 192  | 192  | 192  | 192  | 72   | 168  | 336  |     |
| 熱時硬度             | 8 5              | 8 5  | 8 5  | 8 5  | 8 5  | 7 5  | 7 8  | 7 8  | 8 5  |     |
| 室温 曲げ強度 (MPa)    | 156              | 158  | 160  | 160  | 158  | 160  | 148  | 155  | 160  |     |
|                  | 曲げ弾性率 (GPa)      | 2.8  | 3.0  | 3.0  | 3.0  | 3.0  | 3.0  | 3.0  | 3.0  |     |
|                  | 破断伸び率 (%)        | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  |     |
| 215℃ 曲げ強度 (MPa)  | 30               | 30   | 40   | 40   | 40   | 40   | 25   | 30   | 50   |     |
|                  | 曲げ弾性率 (GPa)      | 2.0  | 2.1  | 2.6  | 3.6  | 3.6  | 3.6  | 1.4  | 1.4  | 3.4 |
|                  | 破断伸び率 (%)        | 1.6  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.8  | 1.7  | 1.5 |
| ガラス転移温度 (℃)      | 125              | 132  | 144  | 142  | 139  | 139  | 122  | 138  | 156  |     |
| 熱膨張係数 (E- 5 /℃)  | 0.8              | 0.8  | 0.8  | 0.8  | 0.8  | 0.8  | 0.8  | 0.8  | 0.8  |     |
| 吸水率 (%) 24h      | 0.06             | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.06 |     |
| (85℃/85%RH) 168h | 0.18             | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 |     |
| 耐リロークラック 試験      | 2 4 h            | 0/5  | 0/5  | 0/5  | 0/5  | 0/5  | 0/5  | 0/5  | 0/5  |     |
|                  | 7 2 h            | 0/5  | 0/5  | 0/5  | 0/5  | 0/5  | 0/5  | 0/5  | 0/5  |     |
|                  | 9 6 h            | 5/5  | 5/5  | 5/5  | 0/5  | 0/5  | 0/5  | 5/5  | 5/5  |     |
|                  | 1 6 8 h          | 5/5  | 5/5  | 5/5  | 5/5  | 5/5  | 5/5  | 5/5  | 5/5  |     |
| 70ミレール接着力 (N/m)  |                  | 600  | 600  | 600  | 780  | 780  | 780  | 650  | 650  | 600 |
| 42704接着力 (kgf)   |                  | 9.4  | 8.3  | 7.5  | 13.6 | 13.6 | 13.6 | 11.6 | 10.8 | 7.5 |
| 難燃性判定            | Flaming MAX(s)   | 0    | 0    | 7    | 1.8  | 2.0  | 1.9  | 1.2  | 0.9  | 5   |
|                  | Flaming Total(s) | 0    | 0    | 26   | 6.2  | 6.5  | 6.3  | 2.1  | 0.9  | 18  |
|                  |                  | V-0  | V-0  | V-0  | V-0  | V-0  | V-0  | V-0  | V-0  | V-0 |

【0023】

【表4】

【表 4】

| 比較例                | 1    | 2    | 3    | 4                | 5                | 6    | 7    | 8    |
|--------------------|------|------|------|------------------|------------------|------|------|------|
| 溶融粘度(P)            | 0.8  | 0.8  | 4.8  | 1.2              | 0.8              | 1.6  | 1.2  | 1.4  |
| ゲル化時間(180℃)(s)     | 20   | 20   | 20   | 1000<            | 1000<            | 30   | 30   | 25   |
| 保存安定性 (h)          | 24   | 24   | 192  | 1000<            | 1000<            | 720  | 720  | 720  |
| 熱時硬度               | 75   | 76   | 82   | 15               | 15               | 35   | 25   | 70   |
| 室温 曲げ強度 (MPa)      | 156  | 158  | 168  | 成<br>形<br>不<br>能 | 成<br>形<br>不<br>能 | 190  | 176  | 185  |
| 曲げ弾性率 (GPa)        | 2.2  | 2.2  | 3.0  |                  |                  | 2.8  | 2.8  | 2.9  |
| 破断伸び率 (%)          | 0.7  | 0.8  | 0.5  |                  |                  | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
| 215℃ 曲げ強度 (MPa)    | 24   | 26   | 30   |                  |                  | 16   | 15   | 44   |
| 曲げ弾性率 (GPa)        | 1.3  | 1.4  | 2.4  |                  |                  | 0.6  | 0.5  | 3.0  |
| 破断伸び率 (%)          | 1.9  | 1.9  | 1.5  |                  |                  | 2.7  | 2.5  | 1.6  |
| ガラス転移温度 (℃)        | 120  | 122  | 185  |                  |                  | 152  | 155  | 155  |
| 熱膨張係数 (E-5/℃)      | 1.1  | 1.1  | 0.9  |                  |                  | 0.9  | 0.9  | 0.9  |
| 吸水率 (%) 24h        | 0.06 | 0.06 | 0.09 |                  |                  | 0.06 | 0.06 | 0.06 |
| (85℃/85%RH) 168h   | 0.18 | 0.18 | 0.32 |                  |                  | 0.18 | 0.18 | 0.18 |
| 耐リフトクラック 24h       | 0/5  | 0/5  | 5/5  | 不<br>能           | 不<br>能           | 5/5  | 5/5  | 5/5  |
| 試験 72h             | 0/5  | 0/5  | 5/5  |                  |                  | 5/5  | 5/5  | 5/5  |
| 96h                | 0/5  | 0/5  | 5/5  |                  |                  | 5/5  | 5/5  | 5/5  |
| 168h               | 5/5  | 5/5  | 5/5  |                  |                  | 5/5  | 5/5  | 5/5  |
| 74℃-4接着力           | 800  | 800  | 400  | 不<br>能           | 不<br>能           | 500  | 200  | 500  |
| 427℃接着力            | 15   | 15   | 4.2  |                  |                  | 2.4  | 0.6  | 2.4  |
| 難燃 Flaming MAX(s)  | 1.5  | 27   | 22   |                  |                  | 7    | 7    | 7    |
| 燃 Flaming Total(s) | 3.9  | 94   | 54   |                  |                  | 30   | 30   | 30   |
| 性判定                | V-0  | V-1  | V-1  |                  |                  | V-0  | V-0  | V-0  |

【0024】

【発明の効果】本発明の半導体封止用樹脂組成物を用いることにより、低吸水性で機械特性、接着性が良好で且

つ、従来のエポキシ樹脂系半導体封止用樹脂組成物では達成できなかった難燃剤の低減及び長期保存安定性が実現できた。

フロントページの続き

(72)発明者 相沢 輝樹  
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社下館工場内

(72)発明者 平井 康之  
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社下館工場内

(72)発明者 七海 憲  
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社下館工場内

(72)発明者 古沢 文夫  
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成  
工業株式会社下館工場内



Fターム(参考) 4J002 AC075 AE034 CC043 CC053  
CC063 CC123 CC27W CD05X  
CD12X CP035 DA037 DE076  
DE086 DE096 EE046 EF066  
EF096 EJ036 EJ066 EL096  
EU136 EV236 EW146 EX018  
EX068 EX078 EY016 FD097  
FD156 FD164 FD348  
4M109 AA01 BA01 CA21 EA02 EA06  
EB03 EB04 EB06 EB08 EB09  
EB12 EB18 EB19 EC01 EC03  
EC09